PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/51695**
C09D 11/00, C09B 67/46	**A1**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Oktober 1999 (14.10.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02217

(22) Internationales Anmeldedatum: 31. März 1999 (31.03.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 15 129.2 3. April 1998 (03.04.98) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten ausser US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): AUWETER, Helmut [DE/DE]; Lessingstrasse 35, D–67117 Limburgerhof (DE). BOHN, Heribert [DE/DE]; Jakob–Ries–Strasse 10, D–67319 Wattenheim (DE). HEGER, Robert [DE/DE]; Liegnitzerstrasse 3, D–69124 Heidelberg (DE). HORN, Dieter [DE/DE]; Schröderstrasse 69, D–69120 Heidelberg (DE). SIEGEL, Bernd [DE/DE]; Frankenstrasse 18, D–67166 Otterstadt (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich–Heckel–Strasse 1, D–67227 Frankenthal (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, D–67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PRECIPITATED WATER–INSOLUBLE COLORANTS IN COLLOID–DISPERSE FORM

(54) Bezeichnung: PRÄZIPITIERTE, WASSERUNLÖSLICHE FARBSTOFFE IN KOLLOID–DISPERSER FORM

(57) Abstract

The invention relates to precipitated water–insoluble colorants in colloid–disperse form, with an average particle size of 5 nm to 1 μm and with a variance of less than 50 %. The inventive colorants are especially suitable for use in ink–jet ink preparations.

(57) Zusammenfassung

Präzipitierte, wasserunlösliche Farbstoffe in kolloid–disperser Form mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 5 nm bis 1 μm und mit einer Varianz von weniger als 50 %. Die erfindungsgemäßen Farbstoffe sind insbesondere für Ink–Jet–Tintenzubereitungen brauchbar.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Präzipitierte, wasserunlösliche Farbstoffe in kolloid-disperser Form

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft präzipitierte, wasserunlösliche Farbstoffe in kolloid-disperser Form, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Pigmente und Dispersionsfarbstoffe sind die wichtigsten Vertreter der Gruppe der wasserunlöslichen Farbstoffe. Häufig ist es erforderlich, bei Dispersionsfarbstoffen sogar unumgänglich, sie in kolloid-disperser Form zur Anwendung zu bringen. Besonders wichtig ist die kolloid-disperse Verteilung, wenn die Farbstoffe beim Ink-Jet-Druck, einem weitverbreiteten Verfahren, zum kontaktlosen Bedrucken von verschiedenen Printmedien, wie beispielsweise Papier, Transparentfolien, Fotopapieren und Textilien, zur Anwendung kommen. Um eine kolloid-disperse Verteilung zu erreichen, werden die Farbstoffkristalle in der Regel mechanisch zerkleinert, beispielsweise durch Mahlen. Ein entscheidender Nachteil des Vermahlens besteht darin, daß Metallabrieb oder Abrieb der Mahlkörper in das Farbstoffpulver gelangt, der bei der Anwendung des Farbstoffpulvers zu großen Problemen führen kann. Beispielsweise kann es zur Beschädigung oder Verstopfung der Düsen beim Ink-Jet-Druck kommen.

Pigmente und Dispersionsfarbstoffe in kolloid-disperser Form müssen gegen Rekristallisation, Agglomeration und Flockung stabilisiert werden. Eine Möglichkeit hierzu schlägt die US 5,531,816 vor. Sie beschreibt eine Ink-Jet-Tintenzubereitung auf Wasserbasis, die wenigstens ein deagglomeriertes Pigment mit einer Teilchengröße im Bereich von 5 nm bis 1 µm, wenigstens eine wasserunlösliche organische Verbindung und wenigstens eine amphiphile Verbindung enthält. Die wasserunlösliche organische Verbindung ist dabei mit Hilfe der amphiphilen Verbindung in Form kleiner Tröpfchen in der Wasserphase solubilisiert. Das Pigment ist in den Tröpfchen der wasserunlöslichen organischen Verbindung dispergiert und wird auf diese Weise in deagglomerisiertem Zustand gehalten.

Die DE 27 32 500 A beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wasser-dispergierbaren, pulverförmigen Dispersionsfarbstoffe durch Sprühtrocknung einer Lösung der Farbstoffe in Ameisensäure, Formamid,, N-Methylformamid, Butyrolacton oder Ethylenglykol. Die

Lösung kann außerdem Dispergiermitt l, Tenside und Schutzkolloide enthalten. Das erhaltene Farbstoffpulver besteht aus Teilchen im Nanopartikelbereich.

Den Farbstoffteilchen gemäß Stand der Technik ist gemeinsam, daß sie eine relativ breite Teilchengrößenverteilung aufweisen und daher die Brillanz der Farbe nicht optimal ist. Außerdem weisen die Farbstoffteilchen gemäß dem Stand der Technik eine hohe Kristallinität und eine unregelmäßige Teilchenform auf.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wasserunlösliche Farbstoffe in kolloid-disperser Form, mit enger Teilchengrößenverteilung zur Verfügung zu stellen. Darüberhinaus sollen die Farbstoffteilchen weitgehend sphärisch und amorph sein.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird mit Farbstoffpartikeln, die erhalten werden durch Fällen aus einer Lösung des Farbstoffes in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher präzipitierte, wasserunlösliche oder schwer wasserlösliche Farbstoffe in kolloid-disperser Form mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 5 nm bis 5 µm und mit einer Breite der Teilchengrößenverteilung (Varianz) von weniger als 50% (jeweils gemessen mittels Quasi-elastischer Lichtstreuung und Auswertung nach der Kumulantenmethode; vgl. Bruce J. Berne und Robert Pecora, "Dynamic Light Scattering", John Wiley & Sons, Inc. 1976, S. 196f.).

Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße im Bereich von 5 nm bis 1 µm, insbesondere 5 nm bis 500 nm. Die Breite der Teilchengrößenverteilung beträgt vorzugsweise weniger als 40%.

Aufgrund des Herstellungsverfahrens besitzen die erfindungsgemäßen Farbstoffteilchen nur einen geringen kristallinen Anteil. Die Kristallinität beträgt vorzugsweise höchstens 30%, insbesondere höchstens 10%. Besonders bevorzugt liegen die Teilchen in vollständig amorpher Form vor.

Darüber hinaus liegen vorzugweise mindestens 80%, insbesondere mindestens 90% des Farbstoffes in Form sphärischer Teilchen vor.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe ergeben aufgrund ihrer engen Teilchengrößenverteilung insbesondere beim Papier- und Fotodruck eine reinere Farbe und damit eine größere Brillanz. Darüber hinaus ergeben sie auch eine höhere Farbstärke.

Ferner zeigen die erfindungsgemäßen Farbstoffe ein vorteilhaftes Viskositätsverhalten und sie lassen sich aufgrund ihres hohen amorphen Anteils in einfacher Weise auf die Fasern aufbringen.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind wasserunlösliche oder schwer wasserlösliche Azo-, Anthrachinon-, Chinophthalon-, Methin- und Azamethinfarbstoffe.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffteilchen kann man durch zwei unterschiedliche Verfahrensweisen herstellen, indem man sie

A) aus einer Lösung des Farbstoffs in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel fällt, oder

B) aus einer Lösung des Farbstoffs in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel eine Öl-in-Wasser Emulsion herstellt und die Farbstoffteilchen durch Abziehen des Lösungsmittels fällt.

Verfahrensweise A) (wassermischbares Lösungsmittel):

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffteilchen werden die grobkristallinen Farbstoffteilchen zunächst in einem geeigneten mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel gelöst. Welches Lösungsmittel verwendet wird, richtet sich nach den Löslichkeitseigenschaften des Farbstoffes. Im Prinzip sind alle mit Wasser mischbaren (dazu zählen auch solche Lösungsmittel, die mit Wasser nur teilweise, d.h. mindestens zu etwa 10 Gew.-%, mischbar sind) organischen Lösungsmittel brauchbar. Im allgemeinen verwendet man solche Lösungsmittel, die thermisch stabil sind. Geeignete Lösungsmittel sind:

1. Mono- und Polyalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Glykol, Glyzerin, Propylenglykol, Polyethylenglykole etc.;

2. Ether, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Propandiol-1-n-propylether, 1,2-Butandiol-1-methylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether etc.;

3. Ester wie Essigsäuremethylester, Monoester von Ethylenglykol oder Propylenglykolen mit Essigsäure, Butyrolacton etc.;

4. Ketone, wie Aceton oder Methylethylketon;

5. Amid , wie Formamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Hexamethylphosphorsäuretriamid ;

6. Sulfoxide und Sulfone, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan;

7. Alkancarbonsäuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure.

Bevorzugt sind die oben unter 1 bis 5 aufgeführten Lösungsmittel, insbesondere Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, 1,2-Butandiol-1-methylether, 1,2-Propandiol-1-n-propylether, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Aceton.

Die Menge an Lösungsmittel richtet sich nach dem zu lösenden Farbstoff. Im allgemeinen wird man bestrebt sein, möglichst wenig Lösungsmittel einzusetzen.

Das Lösen der grobkristallinen Farbstoffe erfolgt im allgemeinen bei erhöhter Temperatur, da bei Raumtemperatur oder darunter die Löslichkeit zu gering ist. Vorzugsweise arbeitet man bei 50 bis 300°C, insbesondere 100 bis 300°C. Falls der Siedepunkt des Lösungsmittels zu gering ist, kann das Lösen auch unter Druck erfolgen, beispielsweise bei einem Druck von bis zu 50 bar.

Das Ausfällen der Farbstoffpartikel in kolloid-disperser Form erfolgt dann durch Zugabe von Wasser zu der Lösung des Farbstoffes in dem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel. Die Temperatur, bei welcher der Fällungsvorgang erfolgt, ist nicht kritisch. Zweckmäßigerweise gibt man Wasser von einer Temperatur im Bereich von 0 bis 50°C zu der heißen Lösung des Farbstoffes.

Vorzugsweise enthält das Wasser wenigstens ein Schutzkolloid, um zu verhindern, daß die kolloid-dispersen Partikel wieder agglomerieren. Als Schutzkolloide kommen die zu diesem Zweck üblicherweise verwendeten natürlichen oder synthetischen Polymere zur Anwendung. Brauchbare natürliche oder halbsynthetische Schutzkolloide sind beispielsweise Gelatine, Fischgelatine, Stärke oder Stärkederivate, wie Dextrine, Pektin, Gummi arabicum, Casein, Caseinat, Alginate, Cellulose und Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Hydroxypropylmethylcellulose.

Brauchbare synthetische Schutzkolloide sind wasserlösliche Homo- oder Copolymere, wobei es sich um Neutralpolymere, kationische Polymere und anionische Polymere handeln kann. Auch Komplexe aus polykationischen und polyanionischen Polymeren sowie Coazervate kommen in Betracht.

Die Polymere sind aufgebaut aus Monomeren mit hydrophilen Gruppen und gegebenenfalls Comonomeren mit hydrophoben Gruppen, wobei das Verhältnis zwischen hydrophilen und hydrophoben Gruppen so gewählt ist, daß das Copolymer wasserlöslich ist.

Geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise N-Vinyllactame, wie N-Vinylpyrrolidon; Acrylamid oder Methacrylamid und deren N-C_1-C_4-Mono- oder N,N-Di-C_1-C_4-alkylderivate; Acrylsäure oder Methacrylsäure; Monomere mit einem primären, sekundären oder tertiären basischen Stickstoffatom, wie Amino-C_2-C_4-alkylacrylate und -methacrylate, z.B. Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, und die mit C_1-C_4-Alkylierungsmitteln quaternisierten Derivate davon; ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie Vinylsulfonsäure, Acrylamido-N-propansulfonsäure und Styrolsulfonsäure; Hydroxy-C_2-C_4-alkylacrylate und -methacrylate; Allylalkohol und Methallylalkohol; olefinisch ungesättigte Verbindungen mit Epoxygruppen, wie Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat; Monoester und Diester von ethylenisch ungesättigten C_4-C_8-Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure und Itaconsäure, mit Aminoalkoholen, wie Dimethylaminoethanol; und Amide oder Imide dieser Carbonsäuren mit Diaminen, wie Dimethylaminopropylamin.

Geeignete Comonomere mit hydrophoben Gruppen sind beispielsweise C_2-C_4-Alkylvinylether, wie Ethylvinylether; Vinylester von C_2-C_8-Carbonsäuren, wie Vinylacetat und Vinylpropionat; C_1-C_8-Alkylacrylate und -methacrylate, wie Methyl-, Ethyl-, n-Butyl und 2-Ethylhexylacrylat und -methacrylat; vinylaromatische Verbindungen wie Styrol; und 1-Olefine mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie Ethylen, Propylen und Isobutylen.

Als Schutzkolloid brauchbare Polymere sind somit insbesondere Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure und Copolymere davon mit einem Dicarbonsäureanhydrid einer ethylenisch ungesättigten C_4-C_8-Carbonsäure, wie Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid; Polyvinylalkohol und teilverseiftes Polyvinylacetat; Polyacrylamid und Polymethacrylamid und deren teilverseifte Derivate; Polymere aus Monomeren mit einer primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe und die N-C_1-C_4-Mono- und N,N-C_1-C_4-Dialkylderivate sowie die mit C_1-C_4-Alkylierungsmitteln quaternisierten Derivate davon; Polyethylenoxide und Polypropylenoxide sowie Blockcopolymere davon; Polyaminosäuren wie Polyasparaginsäure und Polylysin, sowie Kondensate aus Phenylsulfonsäure mit Harnstoff und Formaldehyd und Kondensate aus Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd.

Die Menge an Schutzkolloid in der Wasserphase liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasserphase. Das Gewichtsverhältnis von Farbstoff zu Schutzkolloid liegt im allgemeinen im Bereich von 2:1 bis 1:20. Die Menge an zugesetzter Wasserphase richtet sich nach dem Farbstoff, der Konzentration der Farbstofflösung und der Konzentration an Schutzkolloid in der Wasserphase. Im allgemeinen verwendet man die Farbstofflösung und die Wasserphase in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 1:2 bis 1:20.

Beim Fällen der Farbstoffpartikel kann man auch in solchen Fällen übliche Zusätze vorsehen, beispielsweise eines der nachfolgend noch erwähnten Tenside.

Zweckmäßigerweise erfolgt das Vermischen von Farbstofflösung und Wasserphase möglichst rasch. Geeignete Apparaturen hierfür sind dem Fachmann bekannt. Brauchbar sind beispielsweise Y- oder T-Mischer oder statische Mischer.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Farbstoffteilchen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Verfahrensweise B) (nicht-wassermischbares Lösungsmittel)

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffteilchen nach Verfahrensweise B werden die grobkristallinen Farbstoffteilchen zunächst in einem geeigneten mit Wasser nicht-mischbaren organischen Lösungsmittel gelöst. Welches Lösungsmittel verwendet wird, richtet sich nach den Löslichkeitseigenschaften des Farbstoffs. Im Prinzip sind alle mit Wasser nicht-mischbaren organischen Lösungsmittel brauchbar. Im allgemeinen verwendet man solche Lösungsmittel, die thermisch stabil sind.

Bevorzugte Lösungsmittel sind chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Dichlorethan oder Methylenchlorid.

Das Lösen des Farbstoffes erfolgt wie unter A) beschrieben.

Durch kräftiges Einrühren der Lösungsmittelphase in die wässrige Phase mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung, z. B. eines Ultra-Turrax, wird eine Öl-in-Wasser Emulsion hergestellt.

Das Wasser enthält wenigstens einen Emulgator, um die Emulsionströpfchen zu stabilisieren und Koaleszenz zu verhindern.

Als Emulgatoren kommen die oben genannten natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Schutzkolloide zur Anwendung.

Die Menge an Emulgator in der Wasserphase liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasserphase. Das Gewichtsverhältnis von Farbstoff zu Emulgator liegt im allgemeinen im Bereich von 2:1 bis 1:20. Die Menge an zugesetzter Wasserphase richtet sich vor allem nach der Emulgierfähigkeit des Emulgators und der gewünschten Emulsionströpfchengröße. Im allgemeinen verwendet man die Farbstofflösung und die Wasserphase in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 1:2 bis 1:20.

Beim Emulgieren kann man auch die in solchen Fällen üblichen Zusätze vorsehen, beispielsweise eines der unten noch erläuterten Tenside.

Als nächster Schritt der Verfahrensweise B) wird aus der Emulsion das Lösungsmittel durch Unterdruck und/oder durch Erhitzen der Emulsion abgezogen und somit die Emulsion in eine rein wässrige Dispersion überführt. Dabei entstehen die erfindungsgemäßen Farbstoffteilchen durch Fällung.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der O/W-Emulsion sowie das Abziehen des Lösungsmittels kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die mit den erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene kolloidale Farbstofflösung kann direkt zu den gewünschten Färbemitteln verarbeitet werden. Alternativ kann man die Farbstofflösung aufkonzentrieren, indem man einen Teil der flüchtigen Bestandteile in üblicher Weise entfernt. Die flüchtigen Bestandteile können auch vollständig entfernt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung. Man erhält dabei die erfindungsgemäßen Farbstoffe in Form eines Trockenpulvers, das erneut in Wasser kolloidal gelöst werden kann.

Die Menge an Farbstoff im Färbemittel liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%.

Die nach dem Fällen erhaltene kolloidale Lösung des Farbstoffes kann direkt als Färbemittel eingesetzt werden. Im allgemeinen werden jedoch für die Formulierung eines Färbemittels übliche Hilfs- und Zusatzstoffe zugegeben. Besonders bevorzugt werden die Farbstoffe bzw. die kolloidalen Farbstofflösungen zu Ink-Jet-Tintenzubereitungen verarbeitet, die in einem wäßrigen Medium minde-

stens einen der erfindungsgemäßen Farbstoffe in kolloid-disperser Form enthalten.

Für die meisten Anwendungen ist der Zusatz von Tensiden erforderlich, die nach dem gewünschten Anwendungsgebiet gewählt werden. Dabei können die übliche anionischen, kationischen oder nicht-ionischen Tenside zur Anwendung kommen.

Geeignete Tenside, insbesondere zur Anwendung in Ink-Jet-Zubereitungen sind anionische, kationische und nicht-ionische Tenside. Anionische Tenside sind beispielsweise Seifen, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylnaphthalinsulfonate, Alkylsulfate und Alkylethersulfate, Alkylmethylestersulfonate, Acylglutamate, Sarkosinate und Taurate. Beispiele sind Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Oleylsulfonat, Nonylbenzolsulfonat, Natriumdodecylbenzolsulfonat und Butylnaphthalinsulfonat.

Katonische Tenside sind beispielsweise Alkyltrimethylammonium-Halogenide/Alkylsulfate, Alkylpyridinium-Halogenide und Dialkyldimethylammonium-Halogenide/Alkylsulfate.

Geeignete nicht-ionische Tenside sind beispielsweise alkoxylierte tierische/pflanzliche Fette und Öle, z. B. Maisölethoxylate, Rizinusölethoxilate, Talgfettethoxilate; Glycerinester, z. B. Glycerinmonostearat; Fettalkoholalkoxylate und Oxoalkoholalkoxylate; Alkylphenolalkoxylate, z. B. Isononylphenolethoxylate; und Zukkertenside, z. B. Sorbitanfettsäureester (Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat), Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

Geeignet sind auch zwitterionische Tenside, wie Sulfobetaine, Carboxybetaine, Alkyldimethylaminoxide, z. B. Tetradecyldimethylaminoxid, und Polymertenside, wie Di-, Tri- und Multi-Blockpolymere vom Typ (AB)x-, ABA und BAB, z. B. Polyethylenoxid-block-polypropylenoxid, Polystyrol-block-polyethylenoxid, und AB-Kammpolymere, z. B. Polymethacrylat-comb-polyethylenoxid.

Die Menge an Tensid, wenn vorhanden, liegt im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Darüber hinaus kann die Zubereitung weitere Additive enthalten, wie Additive zur Viskositätseinstellung, beispielsweise wasserlösliche Stärk - und Cellulosederivate als Verdickungsmittel, Additive zur Verbesserung des Antrocknungsverhaltens, wie z. B. Isopropanol, Aceton, Diethylenglykol, Butyltriglykol; Biozide und

Fungizide; Sequestriermittel, wie Ethylendiaminotetraessigsäure; und Pufferlösungen zur pH-Kontrolle.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe bzw. Färbemittel sind brauchbar zum Bedrucken von Printmedien, insbesondere von Papier, Folien, Transparentfolien, Papieren zur Reproduktiondigitaler photographischer Aufnahmen und Graphiken, sowie zum Bedrucken von Textilien, vor allem solcher aus synthetischen Fasern. Bevorzugt zum Bedrucken der Textilien ist dabei der Transferdruck.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu begrenzen.

Beispiel 1

30 g eines blauen Chinon-Farbstoffes wurden in 250 g NMP bei 25°C eingerührt, so daß eine trübe grob-disperse Lösung entstand.

Diese Lösung wurde durch Erhitzen in einem Wärmetauscher in den molekular gelösten Zustand überführt. Die Verweilzeit der Chinonblau Lösung im Wärmetauscher betrug ca. 80 s bei einer Temperatur von 210°C.

Zur Ausfällung des Farbstoffes in kolloid-disperser Form wurde die molekulardisperse Lösung bei 210°C einer Mischkammer zugeführt. Dort erfolgte die Vermischung mit einer Lösung von 200 g Sokalan CP 5 (Acrylsäure-Maleinsäureanhydrid-Copolymer) in 2320 g Wasser. Der gesamte Prozeß erfolgte unter Druckbegrenzung auf 30 bar, um eine Verdampfung des Lösungsmittels zu verhindern. Nach dem Mischen wurde eine kolloid-disperse Chinonblau-Dispersion erhalten.

Durch quasi-elastische Lichtstreuung wurde die mittlere Teilchengröße zu 310 nm bei einer Varianz von 43% bestimmt.

Beispiel 2

30 g eines blauen Chinon-Farbstoffes wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, gelöst und gefällt, wobei jedoch anstelle von Sokalan CP5 als Schutzkolloid Wettol D1 (Phenolsulfonsäureharnstoff-Formaldehyd-Kondensat) verwendet wurde. Man erhielt eine kolloiddisperse Chinonblau-Dispersion.

Durch quasi-elastische Lichtstreuung wurde die mittlere Teilchengröße zu 270 nm bei einer Varianz von 45% bestimmt.

Beispiel 3

2 g eines roten Methinfarbstoffes wurden in 40 g Methylenchlorid bei 25 °C gelöst und anschließend mittels eines Ultra-Turrax in einer wässrigen Phase emulgiert. Die wässrige Phase bestand aus 530 g Wasser und 20 g 1M NaOH und enthielt 4 g Casein gelöst.

Am Rotationsverdampfer wurde bei 60 °C und einem Druck von 90 mbar das Methylenchlorid abgezogen und die Dispersion anschließend auf einen Farbstoffgehalt von 3 Gew.-% aufkonzentriert.

Die mittels quasi-elastischer Lichtstreuung gemessene Teilchengröße beträgt 213 nm bei einer Varianz von 38%.

Beispiel 4

Herstellung einer 1%igen Ink-Jet-Formulierung

Der aus Beispiel 1 erhaltenen kolloidalen Dispersion werden zur Formulierung einer Ink-Jet-Tinte folgende Komponenten zugesetzt: 240 g Polyethylenglykol als Feuchthaltemittel, 500 g Sorbit als Verdicker sowie 15 g Glutardialdehyd als Biozid. Größe, Form und Morphologie der kolloidal vorliegenden Farbstoff-Teilchen bleiben in dieser Formulierung erhalten.

Beispiel 5

Herstellung einer 3%igen Ink-Jet-Formulierung

Die aus Beispiel 2 erhaltene kolloidale Dispersion wird durch Abziehen eines Teils der flüssigen Phase um den Faktor drei aufkonzentriert. Dieser konzentrierten kolloidalen Lösung werden zur Formulierung einer Ink-Jet-Tinte folgende Komponenten zugesetzt. 80 g Polyethylenglykol als Feuchthaltemittel, 150 g Sorbit als Verdicker sowie 5 g Glutardialdehyd als Biozid. Größe, Form und Morphologie der kolloidal vorliegenden Farbstoff-Teilchen bleiben in dieser Formulierung erhalten.

Patentansprüche

1. Präzipitierter, wasserunlöslicher oder schwer wasserlöslicher Farbstoff in kolloid-disperser Form mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 5 nm bis 5 µm und mit einer Varianz von weniger als 50%.

2. Farbstoff nach Anspruch 1, wobei mindestens 80% des Farbstoffes in Form von im wesentlichen sphärischen Teilchen vorliegen.

3. Farbstoff nach Anspruch 1 oder 2 mit einer Kristallinität von höchstens 30%.

4. Farbstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 5 nm bis 1 µm und/oder einer Varianz von weniger als 45%.

5. Farbstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der dadurch erhältlich ist, daß man ihn aus einer Lösung in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel durch Zugabe einer Wasserphase fällt.

6. Farbstoff nach Anspruch 5, wobei das Fällen durch Zugabe einer wäßrigen Lösung eines Schutzkolloids erfolgt.

7. Farbstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, der dadurch erhältlich ist, daß man ihn aus einer Emulsion, die erhältlich ist durch Emulgieren einer Lösung des Farbstoffes in einem mit Wasser nicht-mischbaren organischen Lösungsmittel und die ein Schutzkolloid enthält, in einer wässrigen Phase durch Abziehen des Lösungsmittels fällt.

8. Farbstoff nach Anspruch 6 oder 7, wobei das Schutzkolloid ausgewählt ist unter Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure und den Copolymeren davon mit einem ethylenisch ungesättigten C_4-C_8-Dicarbonsäureanhydrid, Polyacrylamid, Polymethacrylamid, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid und Copolymeren davon, Gelatine, Casein und Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat.

9. Verfahren zur Herstellung des Farbstoffes nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Farbstoff

a) aus einer Lösung in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel durch Zugabe einer Wasserphase fällt, oder

b) aus einer Emulsion, die erhältlich ist durch Emulgieren einer Lösung des Farbstoffes in einem mit Wasser nichtmischbaren organischen Lösungsmittel und die ein Schutzkolloid enthält, in einer wässrigen Phase durch Abziehen des Lösungsmittels fällt.

10. Färbemittel, enthaltend einen Farbstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.

11. Färbemittel nach Anspruch 10 in Form einer Ink-Jet-Tintenzubereitung, die einem wässrigen Medium mindestens einen Farbstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dispergiert enthält.

12. Verwendung der Farbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Bedrucken von Printmedien, insbesondere von Papier, Folien, Transparentfolien, Papieren zur Reproduktion digitaler photographischer Aufnahmen und Graphiken, sowie zum Bedrucken von Textilien, insbesondere mittels Transferdruck.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: ional Application No
PCT/EP 99/02217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D11/00 C09B67/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09D C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 562 732 A (HEWLETT PACKARD CO) 29 September 1993 (1993-09-29) the whole document	1-12
Y	GB 2 001 351 A (BASF AG) 31 January 1979 (1979-01-31) cited in the application page 1, line 26 - line 28	1-12
Y	GB 2 018 835 A (BASF AG) 24 October 1979 (1979-10-24) page 1, line 15-17 page 1, line 56 - page 2, line 1	1-12
A	EP 0 408 333 A (XAAR LTD) 16 January 1991 (1991-01-16) the whole document	1-12

-/---

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 July 1999	05/08/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Dauksch, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/EP 99/02217

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 36 29 854 A (CANON KK) 5 March 1987 (1987-03-05) page 4, line 57 - line 64	1-12
A	US 5 531 816 A (WICKRAMANAYAKE PALITHA) 2 July 1996 (1996-07-02) cited in the application abstract	1-12

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Ional Application No
PCT/EP 99/02217

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0562732 A	29-09-1993	US 5226957 A	13-07-1993
		DE 69302854 D	04-07-1996
		DE 69302854 T	26-09-1996
		HK 29497 A	21-03-1997
		JP 6009911 A	18-01-1994
GB 2001351 A	31-01-1979	DE 2732500 A	01-02-1979
		CH 640559 A	13-01-1984
		JP 1328222 C	30-07-1986
		JP 54021424 A	17-02-1979
		JP 60051507 B	14-11-1985
		US 4213900 A	22-07-1980
GB 2018835 A	24-10-1979	DE 2812307 A	04-10-1979
		CH 642673 A	30-04-1984
		FR 2420558 A	19-10-1979
		IT 1111717 B	13-01-1986
		JP 54130625 A	11-10-1979
		US 4286959 A	01-09-1981
EP 0408333 A	16-01-1991	US 5010125 A	23-04-1991
		AT 119563 T	15-03-1995
		CA 2021201 A	15-01-1991
		DE 69017534 D	13-04-1995
		DE 69017534 T	06-07-1995
		ES 2069012 T	01-05-1995
		HK 1000025 A	09-10-1997
		JP 2717724 B	25-02-1998
		JP 3064377 A	19-03-1991
		US 5194475 A	16-03-1993
DE 3629854 A	05-03-1987	JP 1946134 C	10-07-1995
		JP 3049311 B	29-07-1991
		JP 62053385 A	09-03-1987
		GB 2181446 A,B	23-04-1987
		HK 69591 A	06-09-1991
		US 4689078 A	25-08-1987
US 5531816 A	02-07-1996	CA 2183194 A	15-03-1997
		EP 0763578 A	19-03-1997
		EP 0763579 A	19-03-1997
		JP 9176534 A	08-07-1997
		US 5713989 A	03-02-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intl. Jonales Aktenzeichen
PCT/EP 99/02217

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D11/00 C09B67/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 562 732 A (HEWLETT PACKARD CO) 29. September 1993 (1993-09-29) das ganze Dokument	1-12
Y	GB 2 001 351 A (BASF AG) 31. Januar 1979 (1979-01-31) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 26 - Zeile 28	1-12
Y	GB 2 018 835 A (BASF AG) 24. Oktober 1979 (1979-10-24) Seite 1, Zeile 15-17 Seite 1, Zeile 56 - Seite 2, Zeile 1	1-12
A	EP 0 408 333 A (XAAR LTD) 16. Januar 1991 (1991-01-16) das ganze Dokument	1-12

-/—

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Juli 1999	05/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Dauksch, H

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Jonales Aktenzeichen
PCT/EP 99/02217

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 36 29 854 A (CANON KK) 5. März 1987 (1987-03-05) Seite 4, Zeile 57 - Zeile 64	1-12
A	US 5 531 816 A (WICKRAMANAYAKE PALITHA) 2. Juli 1996 (1996-07-02) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-12

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/02217

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0562732 A	29-09-1993	US 5226957 A	13-07-1993
		DE 69302854 D	04-07-1996
		DE 69302854 T	26-09-1996
		HK 29497 A	21-03-1997
		JP 6009911 A	18-01-1994
GB 2001351 A	31-01-1979	DE 2732500 A	01-02-1979
		CH 640559 A	13-01-1984
		JP 1328222 C	30-07-1986
		JP 54021424 A	17-02-1979
		JP 60051507 B	14-11-1985
		US 4213900 A	22-07-1980
GB 2018835 A	24-10-1979	DE 2812307 A	04-10-1979
		CH 642673 A	30-04-1984
		FR 2420558 A	19-10-1979
		IT 1111717 B	13-01-1986
		JP 54130625 A	11-10-1979
		US 4286959 A	01-09-1981
EP 0408333 A	16-01-1991	US 5010125 A	23-04-1991
		AT 119563 T	15-03-1995
		CA 2021201 A	15-01-1991
		DE 69017534 D	13-04-1995
		DE 69017534 T	06-07-1995
		ES 2069012 T	01-05-1995
		HK 1000025 A	09-10-1997
		JP 2717724 B	25-02-1998
		JP 3064377 A	19-03-1991
		US 5194475 A	16-03-1993
DE 3629854 A	05-03-1987	JP 1946134 C	10-07-1995
		JP 3049311 B	29-07-1991
		JP 62053385 A	09-03-1987
		GB 2181446 A,B	23-04-1987
		HK 69591 A	06-09-1991
		US 4689078 A	25-08-1987
US 5531816 A	02-07-1996	CA 2183194 A	15-03-1997
		EP 0763578 A	19-03-1997
		EP 0763579 A	19-03-1997
		JP 9176534 A	08-07-1997
		US 5713989 A	03-02-1998